

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-265658

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 08-076467

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : AMIOKA TAKAO
NAGINO KUNIHISA
OBAYASHI GENTARO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease cross talk, to obtain almost same reproducing signal amplitudes in lands and grooves and to suppress jitter increase for overwriting by specifying the groove depth and forming a recording layer having specified absorption for light.

SOLUTION: In this optical recording medium, recording and erasing of information is performed by the phase transition between an amorphous phase and a crystal phase, and recording marks are formed on both of the lands and grooves for recording. The medium has at least a recording layer and its groove depth is specified to the optical length between $\geq 1/7$ and $\leq 1/5$ of the wavelength of the reproducing light. The absorption A_a for light of the recording layer in an amorphous state and the optical absorption A_c in a crystal state satisfy $A_a - A_c \leq 10$. Moreover, the reflectance of the mirror part in an amorphous state is specified to $\leq 10\%$ and the reflectance in a crystal state is specified $> 15\%$ and $\leq 35\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-04430

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.03.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998;2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-265658

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 2 2	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A
	5 6 1	8721-5D		5 6 1 P

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-76467

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 網岡 孝夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 雄野 邦久

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 ランド、グループの両トラックに記録を行い、エッジ記録を行う光記録媒体において、クロストークが小さく、かつランドとグループの再生信号振幅がほぼ同じで、オーバーライトした際のジッタ増加量が抑制された光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光記録媒体のグループ深さが再生光の波長の $1/7$ 以上 $1/5$ 以下の光路長をなし、少なくとも記録層を有し、かつまた、記録層の非晶相時の光吸収率と結晶相時の光吸収率とが下記の式(1)で表されるように光記録媒体を構成する。

式(1)

$$A_a - A_c \leq 10$$

ここで、 A_a は記録層が非晶時の光吸収率(%)、 A_c は記録層が結晶時の光吸収率(%)を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の相変化によって行われ、ランドとグルーブの両方に記録マークを形成して記録を行う光記録媒体において、該記録媒体が少なくとも記録層を有し、またそのグルーブ深さが再生光の波長の $1/7$ 以上、 $1/5$ 以下の光路長をなし、かつまた、記録層の非晶状態の光吸収率と結晶状態の光吸収率とが下記の式(1)で表されることを特徴とする光記録媒体。

式(1)

$$A_a - A_c \leq 10$$

ここで、 A_a は記録層の非晶状態の光吸収率(%)、 A_c は記録層の結晶状態の光吸収率(%)を表す。

【請求項2】ミラー部の非晶状態の反射率が10%以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体。

【請求項3】ミラー部の結晶状態の反射率が15%より大きく、35%以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。特徴とする光記録媒体。

【請求項4】非晶相の反射光と結晶相の反射光との位相差が、 $2n\pi - \pi/3$ 以上、 $2n\pi + \pi/3$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。ここで、 n は、整数である。

【請求項5】非晶相の反射光と結晶相の反射光との位相差が、 $2n\pi + 2\pi/3$ 以上、 $2n\pi + 4\pi/3$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。ここで、 n は、整数である。

【請求項6】記録層が少なくともSbまたはTeを含むことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項7】記録層の組成がGe、Sb、Teの3元素合金もしくはGe、Sb、Teの3元素と、Pd、Nb、Pt、Au、Ag、Ni、Coから選ばれた少なくとも1種の金属との合金であり、記録層の膜厚が10nm以上40nm以下あることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項8】記録層の組成が下記の式(2)で表され、かつ反射層の組成がAl合金からなることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

式(2)

$$M_\alpha (Sb_x Te_{1-x})_{1-y-\alpha} (Ge_{0.5} Te_{0.5})_y$$

$$0.4 \leq x \leq 0.6$$

$$0.3 \leq y \leq 0.5$$

$$0 \leq \alpha \leq 0.05$$

(ここで、 x 、 y 、 α はモル比を表し、 M はPd、Nb、Pt、Au、Ag、Ni、Coから選ばれた少なくとも1種を表す。)

【請求項9】少なくとも第1の誘電体層と記録層と光吸収層を有することを特徴とする、請求項1記載の光記録媒体。

【請求項10】基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/光吸収層/反射層の順に積層されており、かつ反射層の膜厚が10nm以上あることを特徴とする請求項9記載の光記録媒体。

【請求項11】少なくとも基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/反射層の順に積層されるか、あるいは、基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/光吸収層/反射層の順に積層されており、第1誘電体層、第2誘電体層の屈折率および膜厚がそれぞれ下記の式

(3)および式(4)で表される範囲内にあることを特徴とする、請求項1記載の光記録媒体。

式(3)

$$1.5 \leq n_1 \leq 2.4$$

$$50 \leq d_1 \leq 300$$

式(4)

$$1.5 \leq n_2 \leq 2.4$$

$$1 \leq d_2 \leq 50$$

ここで、 n_1 、 n_2 は第1誘電体層および第2誘電体層の屈折率、 d_1 、 d_2 は第1誘電体層および第2誘電体層の膜厚(nm)である。

【請求項12】光吸収層の材質が実質的にTi、Zr、Hf、Cr、Ta、Mo、Mn、W、Nb、Rh、Ni、Fe、Y、V、Co、Cu、Zn、Ru、Pd、ランタニド元素、Teから選ばれた少なくとも1種類以上の金属、混合物もしくは合金であることを特徴とする請求項9記載の光記録媒体。

【請求項13】光吸収層が1種類以上の金属とSiまたはGeからなる合金から形成されていることを特徴とする請求項9記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。特に本発明は、ランド面およびグルーブ面の両方に記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は以下のごときものである。これらの光記録媒体は、Ge、Sb、Teの合金などを主成分とする記録層を有している。記録時は結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化、非晶状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。

【0003】さらに消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温

度に加熱することによって非晶状態の記録マークを結晶化し、元の未記録状態に戻す。

【0004】これらTe合金を記録層とした光記録媒体では結晶化速度が速く、照射パワーを記録マークを書き込むいわゆる記録パワーと、記録マークを消去するいわゆる消去パワーに変調するだけで、円形のビームによる高速のオーバーライトが可能である。(T. Ohta et al, Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1989 p49-50)。これらの、記録層を有した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層を設け、記録時に記録層の変形開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビームが入射する反対方向にAlなどの光反射性を有する金属反射層を設け、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善するとともに、記録層を冷却する効果により非晶状態の記録マークの形成を容易にし、かつ、消去特性、繰り返し特性を改善する技術が知られている。

【0005】特に、記録層および記録層と反射層の間の誘電体層を各々20nm程度に薄くした、いわゆる「急冷構成」は、該誘電体層を200nm程度に厚くした「徐冷構成」に比べ、書換の繰り返しによる、記録特性の劣化が少なく、また、消去パワーマージンが広い点で優れている。

【0006】これらの書換可能型光記録媒体として相変化光ディスクが例にあげられる。光ディスクの基板にはあらかじめ溝が刻まれ、ランドとグループが形成されている。現在の一般的な光ディスクはランド内もしくはグループ内のどちらか一方にのみレーザ光が集光され、信号が記録、再生されている。

【0007】このような光ディスクの記録容量を増加させるために、ランドとグループの両トラックに信号を記録する技術や、記録マークの両端に情報を持たせたエッジ記録が知られているが、これらの記録方法を実用レベルとして満足する技術の開発が課題とされてきた。

【0008】ランドとグループの両トラックに信号を記録すると、(1)隣接トラックからの信号の漏れ(クロストーク)が増大して再生信号の劣化を生じ、誤り率が増加する、(2)ランドとグループとの再生信号振幅の差がおおくなりデータ検出が困難になる、(3)記録をする際に、すでに記録してある隣接トラックの記録マークを消去してしまう(クロスイレース)といった課題があった。

【0009】また、エッジ記録では、従来のピットポジション記録に比べ、長い記録マークを形成しなければならないが、長い記録マークの後ろの部分では、余熱効果により記録マークの幅が広くなり、記録マークの前後対称性がくずれ、いわゆる涙状に歪む問題がある。このような記録マークの歪みは、再生信号の歪みとなり、結果的にジッタ増大の原因となる。

【0010】一般に、相変化型光記録媒体では、非晶状

態の記録マークの反射率が低く、記録されていない結晶状態との反射率差があるため、記録膜の光吸収量差が大きくなる。そのため、オーバーライト記録前の状態が、結晶状態であるか、非晶状態であるかによって、記録時の昇温状態に差が生じる。パルス分割を用いたエッジ記録を行っても、長い記録マーク終端では記録時の到達温度が高くなるために、この現象が起きやすい。特に、記録線速度が速くなると顕著にあらわれ、オーバーライト前の状態により、最高到達温度に差が生じ、記録膜の冷却速度が変わる。このため、新しい記録マークが前の記録マークの変調を受け、マーク終端のジッタ特性、さらには、消去特性を制限する要因となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の光記録媒体の課題を解決し、高密度、大容量の光ディスクを実現しようとするものであり、ランド、グループの両トラックに記録を行い、エッジ記録を行う方法において、クロストークが小さく、かつランドとグループの再生信号振幅がほぼ同じで、オーバーライトした際のジッタ増加量が抑制された光記録媒体を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の相変化によって行われ、ランドとグループの両方に記録マークを形成して記録を行う光記録媒体において、該記録媒体が少なくとも記録層を有し、またそのグループ深さが再生光の波長の $1/7$ 以上、 $1/5$ 以下の光路長をなし、かつまた、記録層の非晶状態の光吸収率と結晶状態の光吸収率が下記(1)で表されることを特徴とする光記録媒体である。

【0013】式(1)

$$A_a - A_c \leq 10$$

ここで、 A_a は記録層が非晶状態での光吸収率(%)、 A_c は記録層が結晶状態での光吸収率(%)を表す。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体では、クロストークを減少させることができる点から、グループ深さを再生光の波長の $1/7$ 以上 $1/5$ 以下の光路長とすることが必要である。グループ深さが再生光の波長の $1/7$ 未満もしくは $1/5$ を越える光路長の場合は、クロストークが大きくなり、正確な再生が困難になる。また、ジッタ量をエッジ記録を行なう際に要求される値以内にするために、記録層の非晶状態の光吸収率と結晶状態の光吸収率が下記(1)で表されるように構成することが必要である。

【0015】式(1)

$$A_a - A_c \leq 10$$

ここで、 A_a は記録層が非晶状態での光吸収率(%)、 A_c は記録層が結晶状態での光吸収率(%)を表す。

5

【0016】このように構成せず、AaがAcよりも10%を越えて大きい場合、非晶部分の吸収率が結晶部分よりも大きくなりすぎ、両部分に同じ光量の光が照射されても結晶部分の方がかなり昇温が遅い。しかも、融点に達すると結晶部分では潜熱の吸収する間昇温が中断されるが、非晶部分では昇温が継続するため、両部分での温度差は、さらに大きくなってしまふ。

【0017】融解後は両部分間の状態差はないため、同等の光吸収が得られ、温度差は維持される。従って、式

(1)の範囲の中に吸収量を設定することにより、両部分の到達温度を等しくすることができる。両部分の到達温度が等しければ、オーバーライトによって記録されるマークは以前の状態に影響を受けずに常に同じ大きさでマークを形成することができ、歪の少ないマークを形成できる。すなわち、ジッタ量を小さくすることができる。

【0018】記録感度が高く、信号のコントラストが高く、かつクロストークを減少させることができる点から、ミラー部の結晶状態の反射率は、15%より大きく、35%以下であるように構成することが好ましい。ミラー部の結晶状態の反射率が15%より小さい場合には、記録マークの非晶部との反射率差が小さく、再生時の信号コントラストが小さくなる。また、結晶状態の反射率が35%より大きい場合には、記録感度が低くなる難点があり、記録、消去を行う光の照射パワーが不足し、高速回転では記録がしにくくなり、隣のトラックからのクロストークが増大する。これらの点を鑑みると、結晶状態のミラー部での反射率は15%以上、30%以下であることがより好ましい。

【0019】ここで、ミラー部とはグループ、プリピットが形成されていない鏡面部分のことをいう。ミラー部の反射率を測定することによって、光記録媒体上の反射率をグループ、プリピットに影響されることなく正しく測定することができる。

【0020】また、ミラー部の非晶状態の反射率は10%以下であるように構成することが好ましい。ミラー部の非晶部の反射率が10%より大きい場合には、再生時に隣接トラックの信号まで容易に読みだしてしまい、クロストークが増大して再生信号の劣化を生じ、結果的に誤り率が増加する。また、ミラー部の非晶状態の反射率が、5%以上であると、記録マークを形成したトラックのサーボが安定することから、5%以上、10%以下が特に好ましい。

【0021】また、ランドとグループの再生信号振幅を同じにし、クロストークを低減するためには、非晶状態の反射光と結晶状態の反射光との位相差を $2n\pi - \pi/3$ 以上、 $2n\pi + \pi/3$ 以下、もしくは、 $2n\pi + 2\pi/3$ 以上、 $2n\pi + 4\pi/3$ 以下であるように構成することが好ましい。前記範囲外の位相差であると、ランドとグループとの振幅差が大きくなり、さらにクロストーク

6

クも大きくなる。より好ましくは、位相差の絶対値が $2n\pi - 0$ 、 2π 以上、 $2n\pi + 0$ 、 2π 以下、もしくは、 $2n\pi + 0$ 、 8π 以上、 $2n\pi + 1$ 、 2π 以下である。また、 $2n\pi + 0$ 、 8π 以上、 $2n\pi + 1$ 、 2π 以下であると、再生信号の振幅が特に大きくなるので、さらに好ましい。ここで、上記のnは、整数を表す。

【0022】本発明において誘電体層は、記録時に基板、記録層などが熱によって変形し記録特性が劣化することを防止するなど、基板、記録層を熱から保護する効果、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善する効果がある。この誘電体層としては、ZnS、SiO₂、窒化シリコン、酸化アルミニウムなどの無機薄膜があげられる。特にZnSの薄膜、Si、Ge、Al、Ti、Zr、Taなどの金属の酸化物の薄膜、Si、Alなどの窒化物の薄膜、Ti、Zr、Hfなどの炭化物の薄膜およびこれらの化合物の膜が、耐熱性が高いことから好ましい。これら上記の薄膜の屈折率は1.5以上、2.4以下である。また、これらに炭素やMgF₂などのフッ化物を混合したもの、膜の残留応力が小さいことから好ましく使用される。特にZnSとSiO₂の混合膜あるいは、ZnSとSiO₂と炭素の混合膜は、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)および消去率(記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差)などの劣化が起きにくいことから好ましい。カルコゲン化合物と炭化物と炭素の組成比は、特に限定されないが、誘電体層の内部応力の低減効果の大きい点からは、SiO₂15~35モル%、炭素1~15モル%であることが、さらに好ましい。

【0023】第1、第2誘電体層の屈折率の値としては、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストをとる点から1.5~2.4が好ましい。屈折率の値が1.5未満であると再生時の信号コントラストが十分にとれず、また、屈折率の値が2.4より大きくなると誘電体の膜厚に対する反射率の依存性が大きくなる。

【0024】第1誘電体層の厚さとしては、通常、基板や記録層から剥離し難く、クラックなどの欠陥が生じ難いことから、およそ50~300nmである。また、例えば、第1誘電体層の屈折率と厚さで制御することができる。ポリカーボネートやガラスのような透明基板を用いると、ミラー部における結晶部の反射率を15%より大きく、35%以下、ミラー部における非晶部の反射率を10%以下とするには、第1誘電体層の光路長 $n1 \cdot d1$ を下記の式で表される範囲内とすることが好ましい。

【0025】式(5)

$$(N/4 - 0.1) \lambda \leq n1 \cdot d1 \leq (N/4 + 0.1) \lambda$$

$$1.5 \leq n1 \leq 2.4$$

(ここで、n1は第1誘電体層の屈折率、d1は第1誘

電体層の厚さ (nm)、 λ は光の波長 (nm) を表す。
また、N は 1 または 3 を表す。)

【0026】第2誘電体層の厚さは、通常 1~250 nm 程度がよく用いられている。およそ 1~50 nm とすることが、良好な消去率の得られる消去パワーの範囲が広いことから好ましい。第2誘電体層の厚さが 50 nm よりも厚いと急冷構成のメリットが得られない。また、1 nm よりも薄いと繰り返し記録の際の記録特性の劣化が著しい。さらに好ましくは第2誘電体層の光路長 $n_2 \cdot d_2$ が下記の式で表される範囲内であることが好ましい。

【0027】式 (6)

$$\lambda (1/50) \leq n_2 \cdot d_2 \leq \lambda (1/10)$$

$$1.5 \leq n_2 \leq 2.4$$

(ここで、 n_2 は第2誘電体層の屈折率、 d_2 は第2誘電体層の厚さ (nm)、 λ は光の波長 (nm) を表す。)

式 (6) において $n_2 \cdot d_2$ が $\lambda (1/50)$ より小さい、あるいは $\lambda (1/10)$ より大きい範囲にある場合、結晶部と非晶部のコントラストが非常に取りにくくなる。さらに、 $\lambda (1/50)$ より小さい場合においては繰り返し耐久性の低下が起こるため、上記の式で表される範囲内が好ましい。

【0028】本発明の記録層の材料は、結晶状態と非晶状態の少なくとも2つの状態をとり得るTeを主成分とするカルコゲン化合物である。本発明の記録層として、特に限定するものではないが、Ge-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、In-Se合金などがある。多数回の記録の書換が可能であることから、Ge-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金が好ましい。特にPd-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金は、消去時間が短く、かつ多数回の記録、消去の繰り返しが可能であり、C/N、消去率などの記録特性に優れることから好ましく、とりわけ、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金が、前述の特性に優れることからより好ましい。以下の式のように記録層を設定することによって、多数回の記録の書換えが可能になることから好ましい。

【0029】式 (2)

$$M_{\alpha} (Sb_x Te_{1-x})_{1-y-\alpha} (Ge_{0.5} Te_{0.5})_y$$

$$0.4 \leq x \leq 0.6$$

$$0.3 \leq y \leq 0.5$$

$$0 \leq \alpha \leq 0.05$$

(ここで、 x 、 y 、 α はモル比を表す。M は Pd、Nb、Pt、Au、Ag、Ni の少なくとも1種を含む。)

さらに、 y の値が 0.3 以上、0.4 以下が書換時の繰り返し耐久性が高く、非晶状態の熱安定性が高いことからより好ましい。 α の値としては、0.001 以上 0.01 以下が、結晶化速度が速く、繰り返し耐久性が高く、非晶状態の熱安定性が高いことからより好ましい。

【0030】記録層の厚さとしては 10~40 nm である。10 nm 以下では、結晶状態と非晶状態の反射率のコントラストが十分に取れない。また、記録層の厚さが 40 nm 以上では、記録層の熱伝導率が大きくなるために、結果的にクロスイレーズが悪くなる。

【0031】反射層の材質としては、光反射性を有する金属 Al、Al を主成分とし、Ti、Cr、Hf などの添加元素を含む合金および、Al に Al、Si などの金属窒化物、金属酸化物、金属カルコゲン化合物などの金属化合物を混合したものなどがあげられる。Al、および Al を主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くでき、記録時の熱を素早く拡散できるため、結果的に、クロスイレーズを小さくできることから好ましい。前述の合金の例としては、Al に Si、Mg、Cu、Pd、Ti、Cr、Hf、Ta、Nb、Mn などの少なくとも1種の元素を合計で 5 原子% 以下、1 原子% 以上加えたものなどがあげられる。特に、耐腐食性が良好なことから、Al に Ti、Cr、Ta、Hf、Zr、Mn、Pd から選ばれる少なくとも1種以上の金属を合計で 0.5 原子% 以上 5 原子% 以下添加した合金が好ましい。さらに、耐腐食性が良好でかつヒロックなどの発生が起こりにくいことから、添加元素を合計で 0.5 原子% 以上 3 原子% 未満含む、Al-Hf-Pd 合金、Al-Hf 合金、Al-Ti 合金、Al-Ti-Hf 合金、Al-Cr 合金、Al-Ta 合金、Al-Ti-Cr 合金、Al-Si-Mn 合金のいずれかの Al を主成分とする合金で構成することが好ましい。これら Al 合金のうちでも、次式 (7) で表される組成を有する Al-Hf-Pd 合金は、特に優れた熱安定性を有するため、多数回の記録、消去の繰り返しにおいて、記録特性の劣化を少なくすることができる。

【0032】式 (7)

$$Pd_j Hf_k Al_{1-j-k}$$

$$0.001 < j < 0.01$$

$$0.005 < k < 0.10$$

ここで、 j 、 k は各元素の原子の数 (各元素のモル数) を表す。

【0033】上述した反射層の厚さとしては、いずれの合金からなる場合にもおおむね 10 nm 以上 200 nm 以下、さらに好ましくは 50~200 nm とするのが好ましい。

【0034】また、少なくとも誘電体層と記録層と光吸

収層を有することにより、記録層の非晶時の光吸収率と結晶相時の光吸収率を制御でき、オーバーライト時のジッタをより低減できることから好ましい。この光吸収層は、前述した機能を有するものであれば、光記録媒体における構成層のうち、少なくとも1層にその機能を有するようにした層として形成されていても、独立した層として設けてもよい。好ましくは、光吸収による発熱の可能性あることから、光吸収層を独立して新たに設けた方がディスクの構成の設計を行う上で容易になる。例えば、急冷構成にしやすい結果的に繰り返し耐久性が向上し、かつオーバーライト時のジッタが低減できるので、基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/光吸収層/反射層の5層構成にすることが好ましい。光吸収層を設けた場合は、必ずしも反射層を設ける必要はないが、感度の調整やコントラストの点から反射層を設けることがより好ましい。また、光吸収層はそのものの熱伝導率や比熱などにより記録層の冷却を制御する機能も有する。この機能により、記録層が吸収した熱の隣接トラック方向への熱拡散を制御し、隣接トラックに存在するマークへの影響（例えばクロスイレーズ）を小さくする効果もある。

【0035】この光吸収層の材料としては、特に限定するものではないが、Ti、Zr、Hf、Cr、Ta、Mo、Mn、W、Nb、Rh、Ni、Fe、Y、V、Co、Cu、Zn、Ru、Pd、ランタニド元素、Teから選ばれた少なくとも1種以上の金属、混合物もしくはこれらの合金が耐熱性、強度、耐腐食性に優れていることから好ましい。光吸収層を設けた場合においても第2誘電体層の厚さは熱伝導率などを考慮すると、より好ましくは1nm〜30nmである。

【0036】光吸収層として、特にSiまたは/およびGeからなる合金を用いることも好ましい。特に、酸化物の生成熱の絶対値がSiまたは/およびGeより大きい値を持つ1種類以上の金属とSiまたは/およびGeからなる合金であることが、光学的劣化が抑えられ保存安定性が高くなるため好ましい。この場合、Siまたは/およびGe合金中の金属はBe、Al、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。中でも、Zr、Ti、Hfが保存安定性の面から優れているため、より好ましい。また、この光吸収層材料の結晶学的構造は実質的に非晶質であることが好ましい。結晶構造を有すると相の偏析が生じて膜にむらがでたり、マーク記録時の温度上昇により、構造相転移を起こし、それによる膜はがれなどのオーバーライト繰り返し性低下の原因になることがある。

【0037】本発明の基板の材料としては、一般的な透明な各種の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。ほこり、基板の傷などの影響を避けるために、透明基板を

用い、集束した光ビームで基側板から記録を行うことが好ましく、このような透明基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。特に光学的複屈折が小さく、吸収性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0038】基板はフレキシブルなものであってもよいし、リジッドなものであってもよい。フレキシブルな基板はテープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード式、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを成形した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着張り合わせ構造としてもよい。

【0039】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源があげられ、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射して、アモルファスの記録マークを形成して行う。あるいは、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録マークを形成してもよい。消去はレーザー光照射によってアモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所要時間が短くなることから好ましい。

【0040】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。反射層、記録層を基板上に形成する方法としては、一般的な真空中の薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

【0041】形成する記録層などの厚さの制御は、一般的な技術である水晶振動子膜厚計などで堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0042】記録層などの形成は、基板を固定したままの状態、あるいは、移動、回転した状態のどちらで行ってもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、基板を自転させることが好ましく、さらに、公転を組み合わせることがより好ましい。

【0043】本発明の光記録媒体の好ましい層構成として、例えば、透明基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/反射層をこの順に積層するものや、透明基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/光吸収層をこの順に積層するもの、透明基板/第1誘電体層/記録層/

第2誘電体層／光吸収層／反射層をこの順に積層するものなどがあげられる。ただし、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層などを形成した後、傷、変形の防止などのため、 ZnS 、 SiO_2 などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの樹脂保護層などを必要に応じて設けることができる。光は透明基板側から入射するものとする。また、反射層などを形成した後、あるいはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、2枚の基板を対向して、接着剤で張り合わせてもよい。

【0044】記録層は、実際に記録を行う前に、予めレーザー光、キセノンフラッシュランプなどの光を照射し、結晶化させておくことが好ましい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0046】（分析、測定方法）反射層、記録層の組成は、ICP発光分析（セイコー電子工業（株）製）により確認した。またキャリア対ノイズ比および消去率（記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差）、クロストーク、クロスイレーズは、記録に用いるドライブ装置、もしくはこれと同等の光ヘッド（レーザー波長、対物レンズのNA）を有するドライブを用い、スペクトラムアナライザにより測定した。

【0047】記録層、誘電体層、反射層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

【0048】また、ミラー部の反射率は、ディスク上のミラー部を分光光度計により測定することにより、または、記録に用いるドライブ装置、もしくはこれと同等の光ヘッド（レーザー波長、対物レンズのNA）を有するドライブを用い、プリビット中のミラー部の再生光の反射レベルをオシロスコープで観察することにより測定した。

【0049】（実施例1）厚さ0.6mm、溝深さ72nm、直径12cm、1.4 μ mピッチ（ランド平坦部0.55 μ m、グループ平坦部0.55 μ m、案内溝斜面0.15 μ m）のスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、高周波スパッタ法により、記録層、誘電体層、反射層を形成した。

【0050】まず、真空容器内を 1×10^{-3} Paまで排気した後、 2×10^{-1} PaのArガス雰囲気中で SiO_2 を20mol%添加した ZnS をスパッタし、基板上に膜厚85nmの第1誘電体層を形成した。続いて、Pd、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、組成Pd_{0.1}Ge_{16.4}Sb_{28.0}Te_{55.5}の膜厚20nmの記録層を形成した。さらに前述の第1誘電体層と同様にして第2誘電体層を10nm形成し、この上に、Al_{198.1}Hf_{1.7}Pd_{0.2}合金をスパッタして膜厚100nmの反射層を形成した。

【0051】このディスクを真空容器から取り出した後、反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂をスピコートし、紫外線を照射して硬化させ、厚さ10 μ mの樹脂層を形成し本発明の光記録媒体を得た。さらに、同様に作成したディスクとホットメルト接着剤で張り合わせて両面ディスクを作成した。この光記録媒体に波長830nmの半導体レーザーのビームでディスク全面の記録層を結晶化し初期化した。

【0052】このディスクの結晶部と非晶部の反射率をミラー部で測定したところ、結晶部では、20%、非晶部では7%の反射率であった。また、各層の屈折率および膜厚から吸収率および結晶部と非晶部の再生光の反射光の位相差を計算したところ、結晶部の吸収率は77%、非晶部の吸収率は81%、位相差は 0.9π （（非晶部の反射光の位相）－（結晶部の反射光の位相））であった。

【0053】次に、ランドとグループのそれぞれに線速度6.5m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長680nmの光学ヘッドを使用し、エッジ記録で、8/15変調の3T相当（Tはウィンドウ幅）の記録マーク（再生時の周波数4.4MHz）が形成できるように、一般的なパルス分割を用い、ピークパワー7～15mW、ボトムパワー2～6mWの各条件に変調した半導体レーザーを用い、100回オーバーライト記録した後、再生パワー1.2mWの半導体レーザーを照射してバンド幅30kHzの条件でC/Nを測定した。

【0054】さらにこの部分を13T（1.0MHz）で、先と同様に変調した半導体レーザーを照射し、ワンビーム・オーバーライトし、この時の3Tの消去率を測定した。

【0055】ランド、グループともピークパワー9mW以上で実用上十分な50dB以上のC/Nが得られ、各ピークパワーでのランドとグループのC/Nの差は1dB未満でほとんど変わりがなかった。また、消去率に関しても、ランド、グループともボトムパワー3～5mWで実用上十分な20dB以上、最大33dBの消去率が得られた。

【0056】また、ランド、グループともボトムパワー4～6.5mWでランダムパターンを100回記録後、13Tまたは3Tの1回記録後のジッタを測定したが、13T、3Tいずれも先端ジッタ、後端ジッタともに、良好な4.9ns（ウィンドウ幅38nsの13%）以下を満たしていた。

【0057】次に、グループ（もしくはランド）に記録した信号強度と、記録したトラックの隣の信号の書かれていないランド（もしくはグループ）の再生信号の差をクロストーク量と定義して測定した。

【0058】ランドに周波数4.4MHz、ボトムパワーを4.5mWにしてピークパワー9～15mWの各条

件に変調した半導体レーザで100回オーバーライト記録した後、隣接したグループに再生パワー1.2mWの半導体レーザを照射してバンド幅30kHzの条件で測定したところ、-30~-27dBの実用上十分なクロストークが得られた。また、グループに同様の条件で100回オーバーライト記録した後、隣接したランドのクロストークを測定したところ、グループと同様の特性が得られた。

【0059】(実施例2)第1誘電体層の厚さを240nmとし、その上にGe、Sb、Teからなるターゲットをスパッタして、組成Ge₂Sb₂Te₅の膜厚20nmの記録層を形成し、さらに第2誘電体層の厚さを15nm、反射層の厚さを150nmとした以外は、実施例1と同様に光記録媒体を作製した。

【0060】このディスクの結晶部と非晶部の反射率をミラー部で測定したところ、結晶部では、18%、非晶部では9%の反射率であった。また、各層の屈折率および膜厚から吸収率および結晶部と非晶部の再生光の反射光の位相差を計算したところ、結晶部の吸収率は80%、非晶部の吸収率は81%、位相差は0.9 π (非晶部の反射光の位相)-(結晶部の反射光の位相)であった。

【0061】このディスクのC/N、消去率、ジッタを実施例1と同様に測定した結果、ランド、グループともピークパワー9mW以上で実用上十分な50dB以上のC/Nが得られ、各ピークパワーでのランドとグループのC/Nの差は1dB未満でほとんど変わりがなかった。また、消去率に関しても、ランド、グループともボトムパワー4~7mWで実用上十分な20dB以上、最大32dBの消去率が得られた。

【0062】また、ランド、グループともボトムパワー3~5.5mWでランダムパターンを100回記録後、13Tまたは3Tの1回記録後のジッタを測定したが、13T、3Tいずれも先端ジッタ、後端ジッタともに、良好な4.9ns(ウィンドウ幅38nsの13%)以下を満たしていた。

【0063】(実施例3)第1誘電体層の厚さを280nmとし、その上にGe、Sb、Te、Nbからなるターゲットをスパッタして、組成Nb_{0.5}Ge_{17.5}Sb_{26.0}Te_{56.0}の膜厚19nmの記録層を形成し、さらに第2誘電体層の厚さ10nmで形成し、その上にTiターゲットをスパッタして膜厚40nmの光吸収層を形成し、さらに反射層の厚さを70nmとした以外は、実施例1と同様に光記録媒体を作製した。

【0064】このディスクの結晶部と非晶部の反射率をミラー部で測定したところ、結晶部では、28%、非晶部では8%の反射率であった。また、各層の屈折率および膜厚から吸収率および結晶部と非晶部の再生光の反射光の位相差を計算したところ、結晶部の吸収率は56.9%、非晶部の吸収率は50.3%、位相差は0.2 π

(非晶部の反射光の位相)-(結晶部の反射光の位相)であった。

【0065】このディスクのC/N、消去率、ジッタを実施例1と同様に測定した結果、ランド、グループともピークパワー9mW以上で実用上十分な50dB以上のC/Nが得られ、各ピークパワーでのランドとグループのC/Nの差は1dB未満でほとんど変わりがなかった。また、消去率に関しても、ランド、グループともボトムパワー3~7mWで実用上十分な20dB以上、最大33dBの消去率が得られた。

【0066】また、ランド、グループともボトムパワー4~7mWでランダムパターンを100回記録後、13Tまたは3Tの1回記録後のジッタを測定したが、13T、3Tいずれも先端ジッタ、後端ジッタともに、良好な4.9ns(ウィンドウ幅38nsの13%)以下を満たしていた。

【0067】(実施例4)光吸収層の組成をTiSi₂とした以外は、実施例3と同様に光記録媒体を作製した。

【0068】このディスクの結晶部と非晶部の反射率をミラー部で測定したところ、結晶部では、28%、非晶部では8%の反射率であった。また、各層の屈折率および膜厚から吸収率および結晶部と非晶部の再生光の反射光の位相差を計算したところ、結晶部の吸収率は57%、非晶部の吸収率は50%、位相差は0.2 π (非晶部の反射光の位相)-(結晶部の反射光の位相)であった。

【0069】このディスクのC/N、消去率、ジッタを実施例1と同様に測定した結果、ランド、グループともピークパワー9mW以上で実用上十分な50dB以上のC/Nが得られ、各ピークパワーでのランドとグループのC/Nの差は1dB未満でほとんど変わりがなかった。また、消去率に関しても、ランド、グループともボトムパワー3~7mWで実用上十分な20dB以上、最大33dBの消去率が得られた。

【0070】また、ランド、グループともボトムパワー4~7mWでランダムパターンを100回記録後、13Tまたは3Tの1回記録後のジッタを測定したが、13T、3Tいずれも先端ジッタ、後端ジッタともに、良好な4.9ns(ウィンドウ幅38nsの13%)以下を満たしていた。

【0071】

【発明の効果】本発明光記録媒体によれば以下の効果が得られた。

- (1) クロストークを小さくできる。
- (2) ランドとグループの再生信号振幅をほぼ同じにすることができる。
- (3) オーバーライトした際のジッタ増加量を小さくすることができる。